# ⑲ 日本国特許庁(JP)

m 特許出願公開

# @公開特許公報(A)

昭63-68625

❸公開 昭和63年(1988)3月28日

@Int\_Cl.4 C 08 G 18/83 09 J 3/16 C 09 K

識別記号 NGV PHV

庁内整理番号 7311 - 4J6681 - 4 J

D - 2115 - 4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

アルコキシシラン基を末端に持つ湿分硬化性ポリウレタン並びにそ

の用途

到特 顋 昭62-211519

頤 昭62(1987)8月27日 ❷出

優先権主張

ᡚ1986年8月28日録西ドイツ(DE)勁P3629237.0

明者 73発

図発明の名称

ウィンフリート。エム

ドイツ連邦共和国、エルクラート、レルヒエンウエーク、

メルリング

6

トーレ。ポドラ 四発 明 者

ドイツ連邦共和国、モンハイム、ドイツセルストラーセ、

の出 頭 人 ヘンケル・コマンデイ

ウフ・アクテイーン

ドイツ運邦共和国、デユツセルドルフーホルトハウゼン、

ヘンケルストラーセ、67 トゲゼルシヤフト。ア

弁理士 江崎 光好 の代 理 人

外1名

#### 明 畑 舒

- 1. 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ 湿分硬化性ポリウレタン並びにそ の用途
- 2. 特許請求の範囲
- 1)a) OH基を末端に持つ線状のジ・および/また はトリオールをジイソシアネートと反応させ てNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均 NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNC .0-基の一部を炭素原子数 1~18の線状または 分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキ ルポリエーテルアルコールと反応させて少な くとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度の ポリウレタンとするかまたは
- a') OH基を末端に持つ線状のジ・および/また はトリオールをモノイソシアネートとジイソ シアネートとの混合物と反応させてNCO-基を 末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平 . 均NCO-官能度のポリウレタンとし そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊 離NCO-基を下記一般式

〔式中、X は -SH、-NHR<sup>z</sup> 、R<sup>z</sup>CH- CH-CH<sub>z</sub>-O- 、

-(NH-CH:-CH:) \_・-NHR\* であり、

n'は 1または 2であり、

R は -CH』、-CH₂-CH₃、-OR¹であり、

R:は-(CHz-CHz-O)。-R3 であり、

R\*は水案原子または炭案原子数 1~10の場合 によっては配換された脂肪族-および/また は脂環式-または芳香族炭化水素残基であり、 R<sup>3</sup>は炭素原子数 1~10の場合によっては置換 されたアルキル残基であり、

R4は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり そして

n は 1~8 で、n は 1~30で、p は 1以上で ありそして q+pは 2以下を意味する。)

で表されるアルコキシシラン類と反応させる ことによって得られる、アルコキシシラン基を 末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン。

- 2) 線状のジーおよび/またはトリオールが 300 ~6500の数平均分子量を持っている特許論求の 範囲第 1項記載のポリウレタン。
- 3) 線状のジ-および/またはトリオールが 500 ~3000の数平均分子量を持っている特許論求の 範囲第 1項または第 2項記数のポリウレタン。

末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊 離NCO-基を下記一般式

(式中、X は -SH、-NHR<sup>2</sup> 、R<sup>2</sup>CH- CH-CH<sub>2</sub>-O- 、

- (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>a'</sub>-NHR<sup>2</sup> であり、
n'は 1または 2であり、
R は -CH<sub>2</sub> 、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-OR<sup>1</sup>であり、
R'は-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub> -R<sup>2</sup> であり、
R<sup>2</sup>は水余原子または炭余原子致 1~10の場合

R\*は水気原子または炭気原子数 1~10の場合によっては置換された脂肪族-および/または脂環式-または芳香族炭化水気残基であり、R\*は炭気原子数 1~10の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R\*は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり

の何れか一つに記殻のポリウレタン。

- 5) NCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均NC 0-官能度が 1.2~1.8 である特許請求の範囲第 1~4 項の何れか一つに記載のポリウレタン。
- 6) モノアルキルポリエーテルアルコールが 1000 ~2000の数平均分子量を有する特許 説求の範囲第 1~5 項の何れか一つに記数のポリウレタン。
- 7) a) OH基を末端に持つ線状のジーおよび/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数 1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
- a') 0H基を末端に持つ線状のジ- および/また はトリオールをモノイソシアネートとジイソ シアネートとの混合物と反応させてNCO-基を

そして

n は 1~8 で、c は 1~30で、p は 1以上でありそして q+pは 2以下を意味する。) で表されるアルコキシシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシシラン基を末端にもつ温分硬化性ポリウレタンの製造方法。

- 8) 300~6500の数平均分子量を有する線状のジーおよび/またはトリオールを用いる特許請求の随囲第7項記録の方法。
- 9) 500~3000の数平均分子量を有する線状のジ - および/またはトリオールを用いる特許請求 の範囲第7項または第8項記載の方法。
- 10) 線状のジ・および/またはトリオールとして、 エチレングリコール、ジェチレングリコール、 トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール 類、ヘキサンジオール類、オクタンジオール ヒドエロキシステアリルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能

性または三官能性アルコールのアルコキシル化 生成物、特にエトキシル化生成物またはプロポ キシル化生成物を用いる特許鉛求の範囲第 7~ 9 項の何れか一つに記録の方法。

- 11) NCO-基を末端に持つ1.2 ~1.8 の数平均NC0-官能度のポリウレタンを用いる特許請求の短囲第7~10項の何れか一つに記録の方法。
- 12) 1000 ~2000の数平均分子量を有するモノアルキルポリエーテルアルコールを用いる特許論求の範囲第7~11項の何れか一つに記機の方法。
- 13) a) OH基を末端に持つ線状のジ-および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子致 1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
  - a') OR基を末端に持つ線状のジ- および/また

されたアルキル残基であり、

R4は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり そして

n は 1~8 で、a は 1~30で、p は 1以上で ありそして q+pは 2以下を意味する。)

で表されるアルコキシシラン類と反応させる ことによって得られる、アルコキシシラン基を 末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンを、

場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、 硬化触媒および硬化促進剤の如き通例の添加物 と一緒に

シーリング・コンパウンドおよび/または接着 剤として用いる方法。

# 3.発明の詳細な説明

本発明は、アルコキシシラン基を末端にもつ 湿分硬化性ポリウレタン、その製造方法および それを接着剤およびシーリング・コンパウンド に用いることに関する。

遊離NCO-基を持つ湿分配化性の一成分ポリウレタン系は塗料、接着剤およびシーリング・コ

はトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊 離NCO-基を下記一般式

(式中、X は -SH、-NHR<sup>z</sup> 、R<sup>z</sup>CH- CH-CH<sub>z</sub>-O- 、

-(NH-CHz-CHz) n·-NHR<sup>2</sup> であり、

n'は 1または 2であり、

R は -CH』、-CH2-CH3、-OR'であり、

R1は-(CH:-CH:-O)。-R3 であり、

ンパウンドの基礎として公知である。ポリウレタン・プレポリマーのNCO-基の一部を、珪案原子の所のアルキル基がイソシアネートに対立して、対して、例えばメルカプト基、アミンを有しているではメルカラン類と反応である(米国特許第3.627.722号明細容参照)。この手段によって種々の無限のの接合がのでに、といいるの参加下で行われる。

有機官能性アルコキシシラン類と反応したポリウレタンは無機材料に対する多くのプライマーの成分でもある。この場合にも、Si(OR) 3- 芸が無磁物の基体と本来の図料との間の接着の改替を実現される。 図にドイツ特許出願公開第2、551、275 号明細母には、 容らアルコキシシラン末端基を介して配化する自動車用シーリング、 スぱ63のショアー限度を有する硬化物が得られる。

実質的にイソシアネート末端基を介して配化 する一成分-ポリウレタン系は、架絽の間に一 部放出される二酸化炭素によって、硬化した物 質中にしばしば小さな気泡を発生させる。これ に対してSi(OR) 3-基を介しての硬化は原則とし て気泡を生じない。

従って、Si(OR)」-基を有するポリウレタン系 は硬化した状態においてあまり弾性のない硬質 で且つ脆弱な物質を形成する。それ故に、この 状態ではシーリング・コンパウンドの基礎とし て適していない。何故ならば、多くの用途分野 で高いレジリエンスを持つ飲質の弾性物質が要 求されているからである。それ故に、例えば上 記のドイツ特許出願公開第2,551,275 号明細密 に記載された重合体系よりも良好な弾性を持つ この種の系が望ましい。

従って、本発明は、空気中湿分の存在下に気 泡を形成することなく硬化しそして気泡を形成 しない従来技術で公知の硬化性組成物に比べて 良好な弾性を有する、Si(OR):-基を末端に持つ

ポリウレタン- プレポリマーを課題としている。 この課題は本発明に従って、

- a) OR 基を末端に持つ線状のジーおよび/また はトリオールをジィソシアネートと反応させ てNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均 NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNC 0-基の一部を炭素原子数 1~18の線状または 分技状の脂肪族アルコールまたはモノアルキ ルポリエーテルアルコールと反応させて少な くとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度の ポリウレタンとするかまたは
- a') OB基を末端に持つ線状のジ- および/また はトリオールをモノイソシアネートとジイソ シアネートとの混合物と反応させてNCO-基を 末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平 均NCO-官能度のポリウレタンとし ・そして
- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊 離NCO-基を下記一般式

X-(CHz), -Si(OR1), (OR4) a

- (NH-CHz-CHz) a·-NHR<sup>z</sup> であり、

a'は 1または 2であり、

R は -CH: 、-CH:-CH:、-OR'であり、

R'は-(CHz-CHz-O)。-R3 であり、

R\*は水穀原子または炭穀原子数 1~10の場合 によっては置換された脂肪族・および/また は脂環式-または芳香族炭化水衆残基であり、 R<sup>3</sup>は炭素原子数 1~10の場合によっては置換 されたアルキル残基であり、

R'は炭素原子数 1~4 のアルキル残益であり

n は 1~8 で、n は 1~30で、p は 1以上で ありそして q+pは 2以下を意味する。〕

で表されるアルコキシシラン類と反応させる ことによって得られる、アルコキンンラン基を 末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンによって解 決される。

本発明で用いられる線状のジーおよび/また 〔式中、X は -SH、-NHR\* 、R\*CH- CH-CH₂-0- 、 はトリオールは、好ましくは 300~6500、特に 500 ~3000の数平均分子量を有している。特に 有利な代表的な化合物には、エチレングリコー ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリ コール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレン グリコール、プタンジオール類、ヘキサンジオ ール類、オクタンジオール類、炭素原子数14~ 22のヒドロキシ脂肪アルコールの工業用混合物、 特にヒドエロキシステアリルアルコール、トリ メチロールプロパンおよびグリセリンより成る 群から選択される二官能性または三官能性アル コールのアルコキシル化生成物、特にエトキシ ル化生成物またはプロポキシル化生成物がある。 この場合、多くの疎水性および親水性が基本分 子に与えることもできる。多官能性アルコール にプロピレンオキサイドを専ら付加させること によって専ら疎水性の分子を得ることも可能で

あり、一方、エチレンオキサイドでの付加あるいは独占的なオキシアルキル化で更に親水性の分子を得ることも可能である。このことは最終的架橋反応の後に形成される巨大分子に影響を及ぼす。

更に、ポリヒドロキシル化合物としてはアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸の如き低分子量のジカルボン酸と上述のポリオールとより成るポリエステルも用いることができる。

芳香族ジィソシアネートの代表的な化合物と しては以下のものが挙げられる:

2.4-および2.6-トルエンジイソシアネート、特に工業用混合物: p-フェニレンジイソシアネート、4.4'- ジフェニルジイソシアネート、1.5-ナフタリンジイソシアネート、4.4'- ジフェニルメタンジイソシアネート、3.3'- ジメトキシー4.4'-ジフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート。

脂肪族ジィソシアネートの代表例には特に1.

更に、種々の分子量のモノアルキルポリエーテルアルコールも用いることができる。この場合、それらの数平均分子量は1000~2000であるのが有利である。特に有利な代表的化合物は例えばモノブチルプロピレングリコールである。

NCO-基を末端に持つポリウレタンのNCO-官能度が小さければ小さい程、硬化したシラン化最終生成物を益々吹質に調整できる。それ故にNCO-基を末端に持つポリウレタンの致平均NCO-官能度が1.8~1.2 であるのが有利である。

前述の一般式のアルコキシシランは市販の化合物である。この極の化合物の説明並びにその 仕様は、Plueddemann の Silan Cuppling Agents という表題の本(Plenum Press 、ニューヨーク (1982)) にある。

ポリウレタンの遊離NCO-基と前述の一般式の

4-テトラメチレンジイソシアネート、1.6-ヘキ サメチレンジイソシアネート、デカン-1.10-ジ イソシアネート、2.2.4-トリメチルヘキサメチ レンジイソシアネート、ジシクロヘキサメタン ジイソシアネートはびイソホロンジイン ネートが設定によってリルを水光 でよって生じるアミン類のホスゲン化 によって得られる工業用イソシアネートがある。 モノイソシアネートの代表例としては先ず第 ーにフェニルイソシアネート、トルイルイソシ

モノイソシアネートの代表例としては先ず第一にフェニルイソシアネート、トルイルイソシアネートおよびナフチレンイソシアネートの如き芳香族系がある。

本発明に従って用いることのできる線状または分枝状脂肪族アルコールとしては特にメタノール、エタノール、プロパノール類、プタノール類およびヘキサノール類並びに、脂肪酸の運元反応によって得られる炭素原子数 8~18の第一アルコール、例えばオクタノール、デカノール、キテカノール、特にそれデカノールおよびオクタデカノール、特にそれ

アルコキシシランとの反応は例えば米国特許第 3,627,722号明細費か公知の如き触媒の存在下 に行うのが有利である。触媒としジブチル錫ジ ラウレートを用いるのが特に有利である。

本発明は更に、

- a) OH 基を末端に持つ線状のジーおよび/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭梁原子数 1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
- a') 0H基を末端に持つ線状のジ・および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊 離NCO-基を下記一般式

(式中、X は -SH、-NHR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>CH- CH-CH<sub>2</sub>-O-、

-(NH-CHz-CHz)n·-NHR<sup>z</sup> であり、

n'は 1または 2であり、

R は -CHs 、-CHs-CHs、-OR'であり、

R¹は-(CH2-CH2-0)。-R³ であり、

R<sup>3</sup> は水索原子または炭索原子数 1~10の場合 によっては置換された脂肪族-および/また は脂環式-または芳香族炭化水案残基であり、 R<sup>3</sup> は炭案原子数 1~10の場合によっては置換 されたアルキル残基であり、

R\*は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり そして

n は 1~8 で、n は 1~30で、p は 1以上でありそして q+pは 2以下を意味する。)

代表的な硬化触媒は既に記したジプチル錫ジラウレートである。 組成物に硬化促進剤として作用する架橋剤、例えばエチルトリアセトキシシランも添加するのが有利である。

本発明を以下に有利な実施例および比較例に よって更に詳細に説明する。

# <u>実施例 1</u>

加熱できる撹拌式反応器中で窒素ガス雰囲気で800 部(0.8当量) のポリプロピレングリコール(分子量:2025)および150 部(1.2当量) の4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(HDI) を撹拌しながら80℃で反応させる。約 5時間後に 1.77 % の理論NCO-基合有量が違成される。その後に 150部(0.2当量) のポリプロピレングリコール・モノブチルエーテル(分子量 750)を添加しそして0.76% の理論NCO-合有量まで更に反応させる。この値に違した後に39.2部(0.2当量) のメルカプトプロピルトリメトキシランおよび0.23部のジブチル錫ジラウレートを添加しそして更に 2時間撹拌する。全ての反応を

で表されるアルコキシシラン類と反応させる ことを特徴とする、アルコキシシラン基を末端 にもつ温分硬化性ポリウレタンの製造方法にも 関する。

**更に本発明は、上述のアルコキシシラン基を** 、R\*CH- CH-CH<sub>2</sub>-O- 、 末端に持つポリウレタンプレポリマー並びに場 合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、 硬化胶媒および硬化促進剤の如き通例の添加物 を含有する湿分硬化性接着剤およびシーリング ・コンパウンドにも関する。フィラーとしては イソシアネートに対して不活性の無機化合物、 例えばチョークまたは石灰粉、沈降珪酸および /または高熱処理珪酸、ゼオライト、ベントナー イト、粉砕した鉱物並びに当業者に知られてい るその他の無機系フィラーが適している。更に 有機系フィラー、特に短いステープルファイバ ーおよびその類似物も用いることができる。幾 つかの用途にとっては、組成物に揺変性を与え るフィラー、例えば PVCの如き膨潤性合成樹脂 が特に有利である。

80℃のもとで行う。その後に測定されるNCO-含有型は0.03% より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で200,000mPa. sである。

# 比较例 A

実施例 1に従う条件のもとで、800 部(0.8当量) のポリプロピレングリコール(分子量2025) および150 部(1.2当量) のMDI からNCO-末端基を持つプレポリマーを製造する。これを第二番目の反応段階に78.4g (0.4当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび0.21部のジプチル錫ジラウレートと完全に反応させる。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で240.000mPa.sである。

#### 実施例 2

実施例 1に従う条件のもとで、900 部(0.9当 型) のポリプロピレングリコール( 分子量:202 5)、4.5 部(0.1当型) のトリメチロールプロパンおよび212.5 部(1.7当型) MDI を反応させて末端にNCO-基を持つプレポリマーを得る(NCO-

含有量: 2.6%)。これに26.25g(0.35 当量)のブタノールを添加しそして1.2 % の理論NCO-含有量を達成した後に68.6部(0.35 当量)のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび0.2 部のジプチル錫ジラウレートを添加する。全ての反応を窒素雰囲気下で80℃にて行う。その後に測定されるNCO-含有量は0.03% より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で430,000mPa.sである。

# 比較例 B

実施例 2の末端にNCO-基を持つ中間生成物を、137.2 部(0.7当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび0.2 部のジプチル錫ジラウレートと反応させる。その後に測定されるNC 0-含有量は0.03% より少ない。最終生成物の粘度はプルックフィールド法により25℃で430,00 0mPa.sである。

#### 実施例 3

実施例 1、2 および 3からの末端にアルコキ シシラン基を持つプレポリマーをそれぞれ7.5 重量%のエチルトリアセトキシシランおよび1. 5 重量%のジプチル錫ジラウレートと混合しそして空気中湿分にて硬化させる。硬化した生成物の機械的性質wo DIN 53504に従って約 2mmの厚さのフィルムにて試験する。

#### おから、

本発明の末端にアルコキシシラン基を持つポリ ウレタンが空気に接して硬化した後に顕著に大 きい破断時伸び率を示すことが判る。

麦

下記実施例の   プレポリマー	破断時伸び率 (N/cm²)	伸び卒(ス)
実施例 1	30	150
比較例 A	50	50
実施例 2	10	150
比較例 B	10	25

代理人 江 崎 光 好 代理人 江 崎 光 史